

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-114510
(P2002-114510A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	Z 4 G 0 1 4
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	D 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-307695 (P2000-307695)
(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(71) 出願人 000003182
株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町1番1号
(72) 発明者 大原 雅和
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内
(72) 発明者 永野 尊凡
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内
(72) 発明者 青木 博男
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熔融シリカ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的微細な熔融シリカ粒子を効率よく且つ安定して製造することが可能な熔融シリカ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素化合物をガス状で供給する供給口の外周に水素及び／又は炭化水素並びに酸素をそれぞれ供給して外周炎を形成することにより、該ケイ素化合物をシリカ微粒子に変換し、更に、上記外周炎中で該シリカ微粒子を相互に融着せしめて平均粒子径を0.05～5μmに成長させ、次いで、熔融したシリカ粒子を分散した状態で冷却する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素化合物をガス状で供給する供給口の外周に水素及び／又は炭化水素並びに酸素をそれぞれ供給して外周炎を形成することにより、該ケイ素化合物をシリカ微粒子に変換し、更に、上記外周炎中で該シリカ微粒子を相互に融着せしめて平均粒子径を0.05～5 μ mに成長させ、次いで、熔融したシリカ粒子を分散した状態で冷却することを特徴とする熔融シリカ粒子の製造方法。

【請求項2】 少なくとも3重管よりなる多重管バーナーの中心口からケイ素化合物をガス状で供給すると共に、バーナーの中心口の外周に隣接して位置する環状口に水素及び／又は炭化水素並びに酸素を供給する、請求項1記載の熔融シリカ粒子の製造方法。

【請求項3】 バーナーの中心口に隣接する環状口に水素及び／又は炭化水素を供給する、請求項1記載の熔融シリカ粒子の製造方法。

【請求項4】 ケイ素化合物が、ハロゲンを含まない化合物である請求項1記載の熔融シリカ粒子の製造方法。

【請求項5】 ケイ素化合物が、沸点100～250℃のシロキサンである請求項1記載の熔融シリカ粒子の製造方法。

【請求項6】 ケイ素化合物が、アルコキシシランである請求項1記載の熔融シリカ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熔融シリカ粒子の新規な製造方法に関する。詳しくは、比較的微細な熔融シリカ粒子を効率よく且つ安定して製造することが可能な熔融シリカ粒子の製造方法である。

【0002】

【従来の技術】熔融シリカ粒子は球状であり、流動性、充填性が良いため、半導体封止用樹脂のフィラーとして多く使用されている。この熔融シリカ粒子は、サブミクロンの大きさのものから数百ミクロンの大きさのものが製造されているが、半導体封止用樹脂への充填率を高めるに、平均粒子径が十数ミクロンから数十ミクロンという比較的大きい熔融シリカ粒子とサブミクロンから数ミクロン程度の小さい平均粒子径を有する熔融シリカ粒子との混合物を用いる方法等が採用されている。

【0003】一方、半導体封止用樹脂のフィラーとして使用される熔融シリカ粒子は、一般に、天然ケイ石などの粉碎によって得られた平均粒子径数十ミクロン程度の破碎状シリカを燃料または支燃性ガスに分散させてバーナーにより加熱熔融させて得られるが、かかる方法によって得られる熔融シリカ粒子は、数十ミクロンを中心とした粒度分布を持ち、前記高充填に好ましい粒度分布とするためには、これに別途サブミクロンから数ミクロン程度の小さい熔融シリカ粒子を添加する必要がある。

【0004】そのため、平均粒子径がサブミクロンから

数ミクロン程度の小さい熔融シリカ粒子（以下、微小熔融シリカ粒子ともいう）を選択的に製造する方法が研究・開発されている。

【0005】従来、上記微小熔融シリカ粒子を製造する方法として、微細に粉碎されたケイ素粉末を火炎により酸化、熔融せしめる方法が提案されている。

【0006】ところが、上記方法は、微細に粉碎した固体ケイ素原料を使用する必要があり、粉碎におけるケイ素粉末の汚染や粉塵としての原料の取扱性において問題があった。また、反応は、ケイ素粉末の蒸発、酸化燃焼を伴い、粒子径の制御が困難であり、微小熔融シリカ粒子の粒子径を制御することが困難であった。

【0007】また、微小熔融シリカ粒子を得るための他の方法として、特開平8-245214号には、ケイ素合金を電気炉で製造する際に副産される非晶質シリカを主成分とする0.1～1 μ m粉末を水洗することにより製造する方法が提案されている。

【0008】しかし、上記方法は、副産するシリカを利用するものであり、生産量の制限があり、また、純度を著しく向上させるためには水洗に多大の労力を必要とすることが懸念される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって、微小熔融シリカ粒子を、効率よく且つ安定して製造することが可能であり、しかも、高純度の微小熔融シリカ粒子を得ることが可能な熔融シリカ粒子の製造方法の開発が求められてきた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、前述した熔融シリカ粒子製造において、原料として従来使用されなかった常温で液状又はガス状のケイ素化合物を使用することにより、精製が容易であり、また、粉碎も必要とせず、高純度でシリカを生成できること、また、該ケイ素化合物をガス状で特定の火炎中に供給して、シリカへの転換と熔融とを該火炎中で行わしめた後、かかる熔融粒子を分散状態で冷却することにより、粒度分布が制御された微小熔融シリカ粒子を安定して製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、ケイ素化合物をガス状で供給する供給口の外周に水素及び／又は炭化水素（以下、これらのガスを可燃性ガスと総称する。）並びに酸素をそれぞれ供給して外周炎を形成することにより、該ケイ素化合物をシリカ微粒子に変換し、更に、上記外周炎中で該シリカ微粒子を相互に融着せしめて平均粒子径を0.05～5 μ mに成長させ、次いで、熔融したシリカ粒子を分散した状態で冷却することを特徴とする熔融シリカ粒子の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、ケイ素化合物

は、常温でガス状又は液状であるものが特に制限なく使用される。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンなどのシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、ヘキサメチルジシラザンなどの有機シラン化合物、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化ケイ素、モノシラン、ジシランなどの無機シラン化合物が挙げられる。

【0013】特に、上記ケイ素化合物としてシロキサンまたはアルコキシシランを選択することにより、塩素等の不純物が著しく低減されたより高純度の微小溶融シリカ粒子を得ることが可能であり、また、取扱い性も向上し、好ましい。

【0014】本発明において、上記ケイ素化合物は、ガス状で後記の外周炎中に供給することが得られる微小溶融シリカ粒子の粒子径の制御を安定して行うために必要である。

【0015】ケイ素化合物を後述する外周炎中にガス状で供給する態様は、特に制限されない。例えば、液状のケイ素化合物は必要に応じて気化器、噴霧器等のガス化装置を使用してガス化した後供給される。上記ガス化は、噴霧器を使用した霧化を含むものであるが、本発明においては、液状のケイ素化合物を完全にガス化する方法が好ましい。

【0016】また、ケイ素化合物はキャリアガスと共に供給しても良く、かかるキャリアガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が好適である。また、ケイ素化合物が前記シロキサンの如き有機ケイ素化合物である場合、キャリアガスの一部または全部に酸素を使用することも可能であり、得られる微小溶融シリカ粒子の着色を防止する上でむしろ好ましい態様である。かかる酸素の量は、有機ケイ素化合物に含有される炭素量によって適宜決定すればよい。

【0017】有機ケイ素化合物と共に供給される酸素は、ケイ素化合物中の炭素を適度に酸化し得る量で添加することが好ましく、予め実験により最適な量を決定すればよい。

【0018】本発明において、ケイ素化合物の供給口の外周には、可燃性ガスと酸素とにより外周炎が形成される。この外周炎の形成方法は、ケイ素化合物の供給口からのガス流を覆うように火炎が形成される方法であれば特に制限されない。

【0019】代表的な態様として、多重管バーナーを使用する方法がある。図1は、本発明において好適に使用される上記多重管バーナーの代表的な態様を示す断面図

である。図1に示される多重管バーナー1は、少なくとも3重管よりなり、中心口2からケイ素化合物100がガス状で供給されると共に、該中心口2の外周に隣接して位置する環状口3、4に可燃性ガス101及び酸素102が供給される。

【0020】この場合、多重管バーナーの中心口1に隣接する環状口2に可燃性ガスを供給することにより、微小溶融シリカ粒子を長期間製造する場合において、中心口周辺におけるシリカの堆積を効果的に防止し、安定して微小溶融シリカ粒子を製造することができ好ましい。

【0021】図1においては、3重管バーナーの例を示したが、多重管バーナーは4重管或いはそれ以上の多重管でも構わず、追加の環状口より供給されるガスは可燃性ガス又は酸素の何れでもよい。

【0022】また、本発明を工業的に実施する場合に有利な装置として、図2に示すように、主管5内に、複数本の上述したサブ多重管バーナー（一般には、三重管バーナー）6を配し、形成される間隙部7に、可燃性ガス又は酸素を供給する態様が挙げられる。かかる多重管バーナーによれば、微小溶融シリカ粒子を大量生産することが可能である。

【0023】本発明において、可燃性ガスとしては、水素、及び炭化水素が使用される。上記炭化水素は、従来から燃料として使用されているものが工業的に有利に使用できる。例えば、メタン、プロパン等を単独で或いは混合して使用することが好ましい。

【0024】本発明において、目的とする平均粒子径の微小溶融シリカ粒子を得るために、多重管バーナーより供給されるケイ素化合物、可燃性ガス及び酸素の好適な比率は、ケイ素化合物の種類によって異なり、一概に限定することはできないが、ケイ素化合物と可燃性ガスとの理論燃焼熱量が、生成するシリカ1モルに対して、2000～8000kcal、好ましくは400～5000kcalとなるように可燃性ガスの使用量を決定することが好ましい。また、酸素量は、上記ケイ素化合物及び可燃性ガスの完全燃焼に必要な酸素量の0.7～1.3倍量となるようにその供給量を決定することが好ましい。

【0025】具体的には、ケイ素化合物としてオクタメチルシクロテトラシロキサンを使用し、可燃性ガスとして水素を使用した場合、オクタメチルシクロテトラシロキサン1モルに対して水素を5～500モル、酸素を13～345モルの割合で供給することが好ましい。

【0026】また、多重管バーナー中心口の外周に設けられた環状口から供給される酸素の量は、ケイ素化合物および可燃性ガスの燃焼に必要な酸素量の30%以上、好ましくは40%以上であることが、安定した外周炎を形成するために好ましい。但し、上記割合は、有機ケイ素化合物を使用する場合、該ケイ素化合物と共に供給する酸素量を好適な全酸素供給量から差し引いた量を超え

ないことが望ましい。

【0027】更に、多重管バーナーより供給されるガス速度は、安定した外周炎が形成されれば中心口、環状口どちらが早くともかまわないが、ほぼ同等の速度であることが望ましく、バーナー出口における平均ガス供給速度が0.5～50Nm/秒となるように調整することが好ましい。

【0028】本発明において、外周炎中に供給されたケイ素化合物は、その化合物に応じて自己の燃焼により及び／又は外周炎によりシリカに変換され、更に生成したシリカ微粒子が相互に融着して溶融したシリカ粒子を形成する。

【0029】本発明において、上記溶融したシリカ粒子は、平均粒子径を0.05～5 μ m、好ましくは0.1～2 μ mに成長するように外周炎中に滞在させ、その後、該溶融したシリカ粒子を分散した状態で冷却することが極めて重要である。

【0030】上記方法は、得られる微小溶融シリカ粒子の平均粒子径を測定し、その平均粒子径が上記範囲となるように、外周炎の長さ、火炎速度を調整することによって行う方法が好適に採用される。

【0031】本発明において、分散した状態で冷却された微小溶融シリカ粒子は、公知の手段、例えば、サイクロン、バグフィルター等の固気分離手段により気流中から回収することができる。

【0032】尚、溶融したシリカ粒子を分散した状態で冷却する方法は、該粒子を含むガス流を、必要に応じて冷却ジャケットを設けた容器内に解放する方法が一般的である。

【0033】このように、ケイ素化合物をガス状で外周炎中に供給して、シリカへの転換、溶融成長を行わせる本発明の方法は、粒子径の制御が極めて容易であり、効率よく且つ安定して微小溶融シリカ粒子を得ることが可能である。

【0034】図3は、本発明の方法による微小溶融シリカ粒子の代表的な製造工程を示した概念図である。即ち、ケイ素原料として常温で液体のものを使用する場合、ケイ素化合物100は、原料タンク8よりライン9を経て気化器10に送られ、気化させた後、ライン11を経て多重管バーナー1の中心口（図示せず）より反応容器12内にガス状で供給される。

【0035】一方、多重管バーナー1には、中心口から供給されたケイ素化合物の流れを囲むように、環状口より可燃性ガス及び酸素が供給され、外周炎aを形成する。

【0036】上記外周炎中において、ケイ素化合物は酸化或いは加水分解を受けてシリカに転換し、次いで、相互の粒子が融着して成長する。そして、前記適当な粒度に成長した段階で外周炎より離れ、反応器内で冷却され微小溶融シリカ粒子が得られる。

【0037】また、得られた微小溶融シリカ粒子の回収は、微小溶融シリカ粒子を燃焼ガスと共に前記気固分離器14（図は、バグフィルターの例を示す。）を使用して微小溶融シリカ粒子103と燃焼ガス104とに分離することによって行うことができる。

【0038】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の方法によれば、比較的微細な溶融シリカ粒子を効率よく且つ安定して製造することが可能である。

【0039】また、本発明の方法によって得られる微小溶融シリカ粒子は、平均粒子径0.05～5 μ mの球状粒子であり、半導体封止用樹脂への充填率を高めるに、平均粒子径が十数ミクロンから数十ミクロンという比較的大きい溶融シリカ粒子と混合するための粒子として有用である。

【0040】更に、シロキサンおよびアルコキシシランのように、蒸留等により容易に精製が可能で、且つ、ハロゲン原子を持たないケイ素化合物を使用した場合は、得られる微小溶融シリカ粒子の純度を一層向上させることができ、高密度化が進む半導体製造技術において、その工業的価値は極めて高いものである。

【0041】また、言うまでもないが、本発明の微小溶融シリカ粒子は、前記半導体封止用樹脂へのシリカ粒子の充填率を高めるための用途に限定されず、単独で或いは他の粒子と組み合わせて、種々の用途に使用することも可能である。

【0042】例えば、石英るつぼ、光ファイバー等の石英ガラス部材、研磨材、精密樹脂成形品充填材、フィルムのアンチブロッキング材、トナー外添剤、接着剤用充填材、歯科材用充填材、インクジェット紙コート層等の用途に好適に使用することができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】実施例1～3

図3に示す工程に準じて、下記の方法により微小溶融シリカ粒子を製造した。

【0045】まず、タンク8より、純度99.99%に精製したシロキサン（オクタメチルシクロテトラシロキサン、沸点175℃）をライン9より気化器10に送って気化せしめ、ガス状のシロキサンをライン11から三重管よりなる多重管バーナー1の中心口に供給した。

【0046】尚、図示していないが、上記ライン11には酸素の混合ラインを設け、シロキサン1モルに対して、5モルの酸素を混合して上記多重管バーナー1に供給した。

【0047】一方、三重管バーナーの中心口に隣接する環状口からは、可燃性ガス101として水素を更にその外側に隣接する環状口からは酸素を供給して外周炎を形

成した。

【0048】上記多重管バーナー1から供給されるそれぞれのガスの割合、即ち、シロキサン1モルに対する水素の割合及び生成するシリカ1モルに対するシロキサンと水素の理論燃焼熱量並びにシロキサンと水素の完全燃焼に必要な酸素量に対する比率で示される酸素量（シロキサンに含有する酸素を含む）をそれぞれ表1に示すように変化させた。また、多重管バーナーにおける平均ガス供給速度を表1に併せて示した。

【0049】反応器内において、外周炎から離れた溶融粒子を分散状態で冷却し、ガス粒と共に、ライン13を経て固気分離器14のバグフィルターに導き、表1に示すように平均粒子径がそれぞれ制御された微小溶融シリカ粒子を得た。

【0050】得られた微小溶融シリカ粒子について、平均粒子径、粒度分布変動係数、着色度の測定を行った結果を表1に、また、不純物分析を行った結果を表2に示す。

【0051】尚、上記試験は、下記の方法によって実施した。

【0052】(1) 平均粒子径および粒度分布変動係数堀場製作所製レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（LA-920）を用い測定した。

【0053】(2) 着色度

微小溶融シリカ粒子を目視で観察し、下記の基準により

表1

	原料ガス				平均 ガス供給速度 (Nm/秒)	微小溶融シリカ粒子		
	ケイ素 化合物 (モル)	水素 (モル)	シリカ1モル に対する理論燃 焼熱量 (kcal)	酸素 (比率)		平均粒子径 (μ m)	粒度分布 変動係数 (%)	着 色 度
実施例1	1	25	812	1.1	0.9	0.4	30	A
実施例2	1	15	667	1.1	0.6	0.3	29	A
実施例3	1	25	812	1.3	1.3	0.2	33	A
実施例4	1	25	2088	0.9	0.9	1.5	38	A
比較例1 ^{*1)}	1	25	812	1.1	0.9	0.01	52	B

*1)：外周炎を形成せずに実施した。

評価した。

A； 全く着色がない

B； 黒い部分が僅かに観察される

【0054】(3) 不純物分析

ICP発光分光光度法、原子吸光光度法およびイオンクロマト法により、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、ナトリウムおよび塩素の元素について、定量した。

【0055】実施例4

実施例1において、ケイ素化合物を、純度99.99%に精製したテトラメトキシシラン（沸点121℃）とした以外、他の条件は同様にして微小溶融シリカ粒子を得た。

【0056】得られた微小溶融シリカ粒子について、実施例1と同様な試験を行った結果を表2に合わせて示す。

【0057】比較例1

実施例1において、バーナーで外周炎を形成せず、全てのガスを混合した状態で燃焼を行った以外、他の条件は同様にして微小溶融シリカ粒子を得た。

【0058】得られた微小溶融シリカ粒子について、実施例1と同様な試験を行った結果を表2に合わせて示す。

【0059】

【表1】

【0060】

【表2】

表2

	不純物元素の種類と量 (ppm)					
	Fe	Al	Ni	Cr	Na	Cl
実施例1	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例2	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例3	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例4	<20	<5	<5	<5	<3	<3
比較例1	<20	<5	<5	<5	<3	<3

【0061】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に使用される多重管バーナーの代表的な態様を示す断面図

【図2】 本発明の多重管バーナーについて他の態様を示す正面図

【図3】 本発明の方法の代表的な工程を示す概念図

【符号の説明】

1 多重管バーナー

2 中心口

3、4 環状口

5 主管

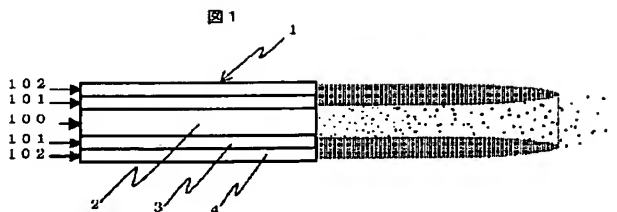
6 サブ多重管バーナー

7 間隙部

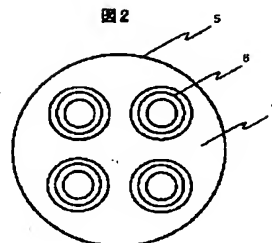
8 ケイ素化合物タンク
10 気化器
12 反応器
14 固気分離器

100 ケイ素化合物
101 可燃性化合物
102 酸素

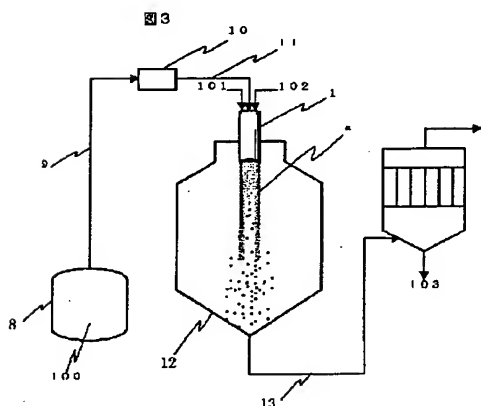
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 浦川 孝雄
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

Fターム(参考) 4G014 AH12 AH16
4G072 AA25 BB05 DD03 DD05 GG03
HH03 HH30 JJ01 JJ03 JJ47
LL01 LL15 MM38 TT01 UU01

BEST AVAILABLE COPY